

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-36487

(43)公開日 平成10年(1998)2月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 61/00			C 08 G 61/00	
C 07 D 333/08			C 07 D 333/08	
333/18			333/18	
C 07 F 7/08			C 07 F 7/08	C
C 09 K 11/06			C 09 K 11/06	Z

審査請求 有 請求項の数 4 OL (全 28 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-69479

(22)出願日 平成9年(1997)3月24日

(31)優先権主張番号 16449/1996

(32)優先日 1996年5月16日

(33)優先権主張国 韓国 (KR)

(71)出願人 590002426

財団法人韓国科学技術研究院
大韓民国ソウル特別市城北区下月谷洞39-1

(72)発明者 金 霽 ▲ ゆふ▼

大韓民国ソウル特別市江南区三成洞78番地
青丘アパート101-1403

(72)発明者 趙 頤 南

大韓民国ソウル特別市道峰区雙門洞59番地
漢陽アパート8-1001

(74)代理人 弁理士 津国 繁 (外1名)

最終頁に続く

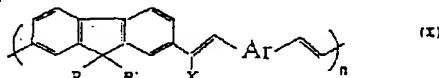
(54)【発明の名称】 E L素子用フルオレン系重合体及びそれを用いたE L素子

(57)【要約】

【課題】 製造方法が簡単で、最終物質の構造が明確であり、有機溶媒によく溶解され得る多種の高分子E L材料を提供する。

【解決手段】 一般式(I)

【化8】



(式中、R、R'は、水素又は炭素数が22までのアルキル基等、Xは水素等、Arは、フェニレン基等、nは1～2, 000の整数を表す)で示されるフルオレン系交互共重合体。

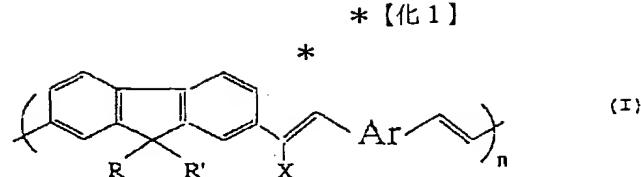
(2)

2

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)



(式中、R及びR'は、それぞれ水素、炭素数が2～2個までのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルコキシアルキル基、炭素数が6～18個のアリール基、アリールオキシ基又はア

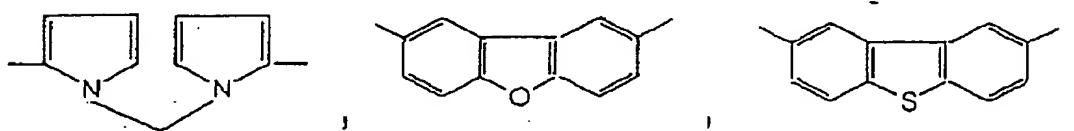
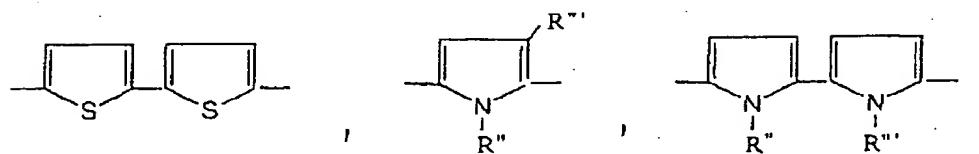
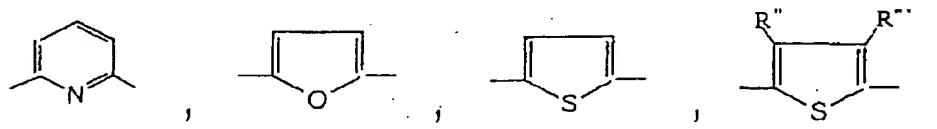
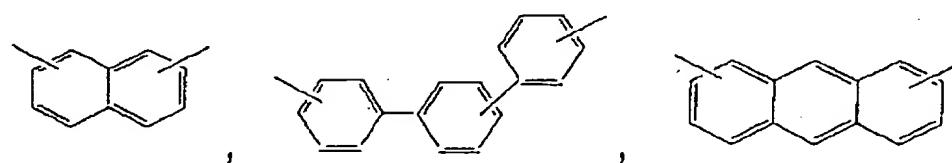
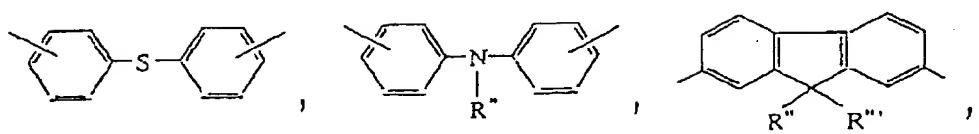
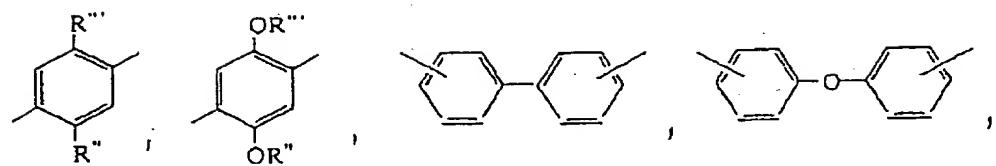
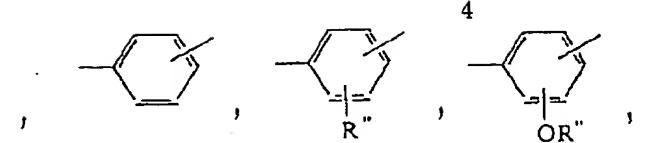
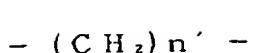
ラルキル基を表し、
Xは、水素又はシアノ基を表し、
Arは、式(II)

10 【化2】

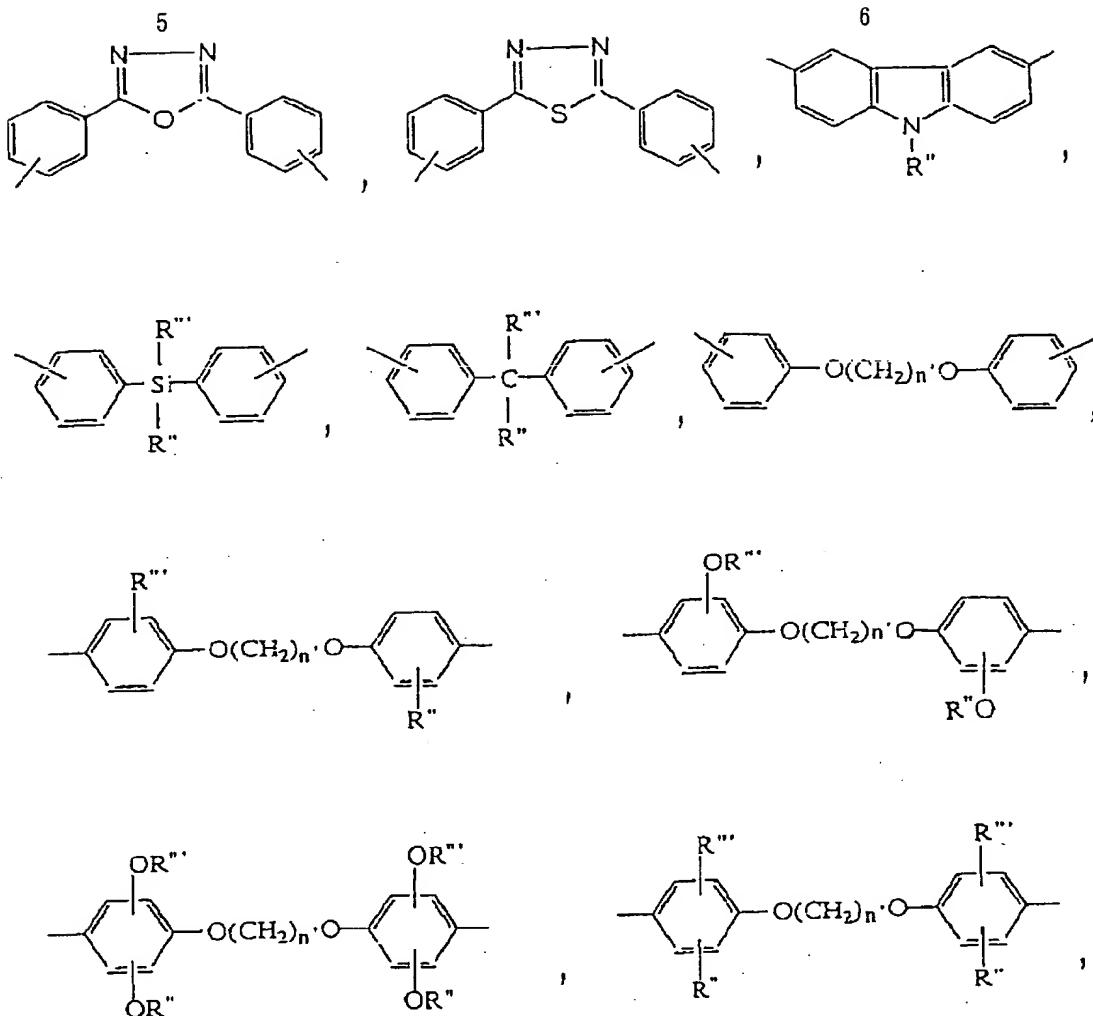
(3)

特開平10-36487

3



【化3】



(式中、R''及びR'''は、それぞれ炭素数が22個までのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルコキシアルキル基、炭素数が6~18個のアリール基、アリールオキシ基又はアラルキル基を表し、n'は、1~22までの整数を表す)で示される基を表し、nは、1~2,000の整数を表す)で示されるフルオレン系交互共重合体。

【請求項2】 請求項1記載のフルオレン系交互共重合体を発光層の発光材料として含むEL素子。

【請求項3】 前記の発光材料が、前記のフルオレン系交互共重合体と汎用高分子材料との混合物である請求項2に記載のEL素子。

【請求項4】 前記の汎用高分子材料が、ポリビニルカルバゾール、ポリメチルメタアクリルレート、ポリスチレン又はエポキシ樹脂の中から選択される請求項3に記載のEL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子系の電界発光(Electroluminescence、以下、ELと称する)素子

30 の発光材料として用いられるフルオレン系交互共重合体(Fluorenebased Alternating Copolymers)及びそれを用いたEL素子に関するものである。

【0002】

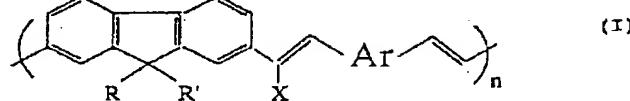
【従来の技術】 近来、研究されているEL素子は、GaAsのような無機系の半導体であり、該半導体は大きさが小さく、低消費電力のため、現在、小面積のディスプレイ、発光ダイオード(Light Emitting Diode、以下、LEDと称する)ランプ、及び半導体レーザとして用いられている。しかし、このような素子の製造には、高清浄の工程が必要で、広い面積のLEDを製造することが難しく、効率のよい青色光を得ることも難しいという短所がある。その他、金属化合物の蛍光体イオンが添加された無機半導体及びこれを高分子に分散させた無機系EL素子等もあるが、それらは駆動電圧が高く、高電界で作動するため、半導体の安定性に問題点がある。

40 【0003】 そこで、最近、このような問題点を解決した有機系(Appl. Phys. Lett, 51, p.913 (1987))及び高分子系(Nature, 347, p.539 (1990))EL材料が開発され、この分野に対する研究が盛んに行われている。即ち、有機染料を蒸着するか(特開平6-13360号及び特開平7-26254号)、又は、共役二重結合を有

する高分子（国際特許WO92/03491号、WO93/14177号及びWO94/15368号）を陽極と陰極間に置いたEL素子に電圧を掛けると、一般に、陽極側からは正孔が、陰極側からは電子がそれぞれ注入され、それらが発光層に移動して再結合するときに発光する。そして、これらを現在の陰極線チューブ（CRT）、プラズマディスプレイ（PDP）、及び液晶ディスプレイ（LCD）を代替する次世代平板カラーディスプレイ又は電気化学的セル、イメージセンサ、及び光カップラに応用しようとする研究が行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記の有機染料を蒸着して製造した素子は、再現性及び均一な薄膜を製造することにおいて問題があり、高分子系素子ではこのような問題がある程度は解決されているが、商業化化するには未だ安定性、効率、寿命の点において解決すべき課題が多い。一方、前記の高分子系発光材料としては、ポリフェニレンビニレン（以下、PPVと称する）、ポリチオフェン（以下、PTHと称する）、及びポリフェニレン系高分子（Synth. Met., 50 (1-3), p.491 (1992)、及びAdv. Mater., 4, p.36(1992)等があり、現在このような高分子材料に対する研究が行われているが、有*



【0008】（式中、R及びR'はそれぞれ水素、炭素数が22個までのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルキル基、炭素数が6～18個のアリール基、アリールオキシ基、又はアラルキル基を表し、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソブロピル、ブチル、イソブチル、ベンチル、ヘキシル、エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサ

*機溶媒に溶解され得ないという問題がある。更に、適切な置換基を導入して、加工性を向上させ、青色、緑色、及び赤色の多様な色の発光をするPPV及びPTH誘導体（Synth. Met., 62, p.35 (1994)、Adv. Mater., 4, p.36 (1994)、及びMacromolecules, 28, p.7525 (1995)）も提案されているが、その製造工程が複雑で、安定性に問題がある。

【0005】また、青色の発光をするフルオレン系高分子も提案されている（Jpn. I. Appl. Phys., 30, p.19410 (1991)）が、これも多様な共役二重結合を有する高分子を製造し得ない物質及びその製造方法を使用していた。そこで、本発明者らは、製造方法が簡単で、最終物質の構造が明確であり、有機溶媒によく溶解され得る多種類の高分子EL材料を製造するため研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る高分子系EL素子の発光材料として用いられるフルオレン系交互共重合体は次の一般式（I）により表示される。

【0007】

【化4】

デシル、オクタデシル、ドコデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエチル、フェニル、フェノキシ、トリル、ベンジル、ナフチル、アントリル等を表し、Xは、水素又はシアノ基を表し、Arは下記式

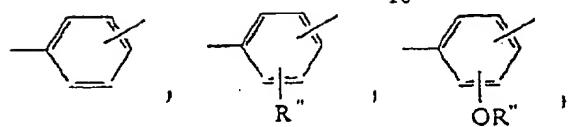
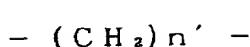
【0009】

【化5】

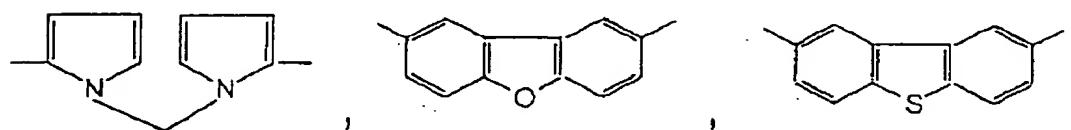
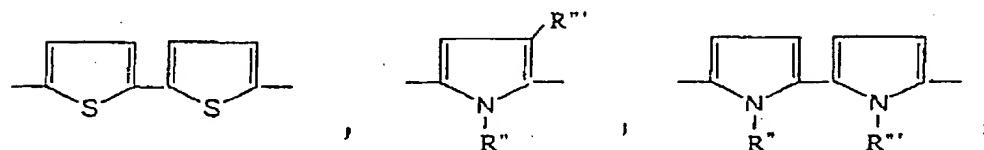
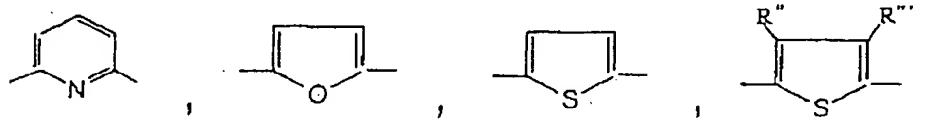
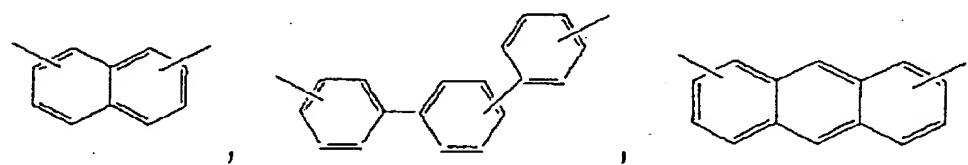
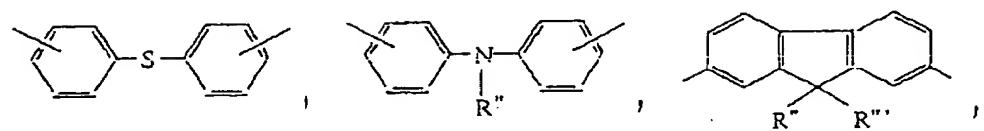
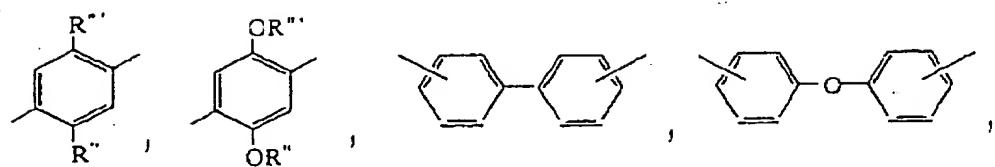
(6)

特開平10-36487

9

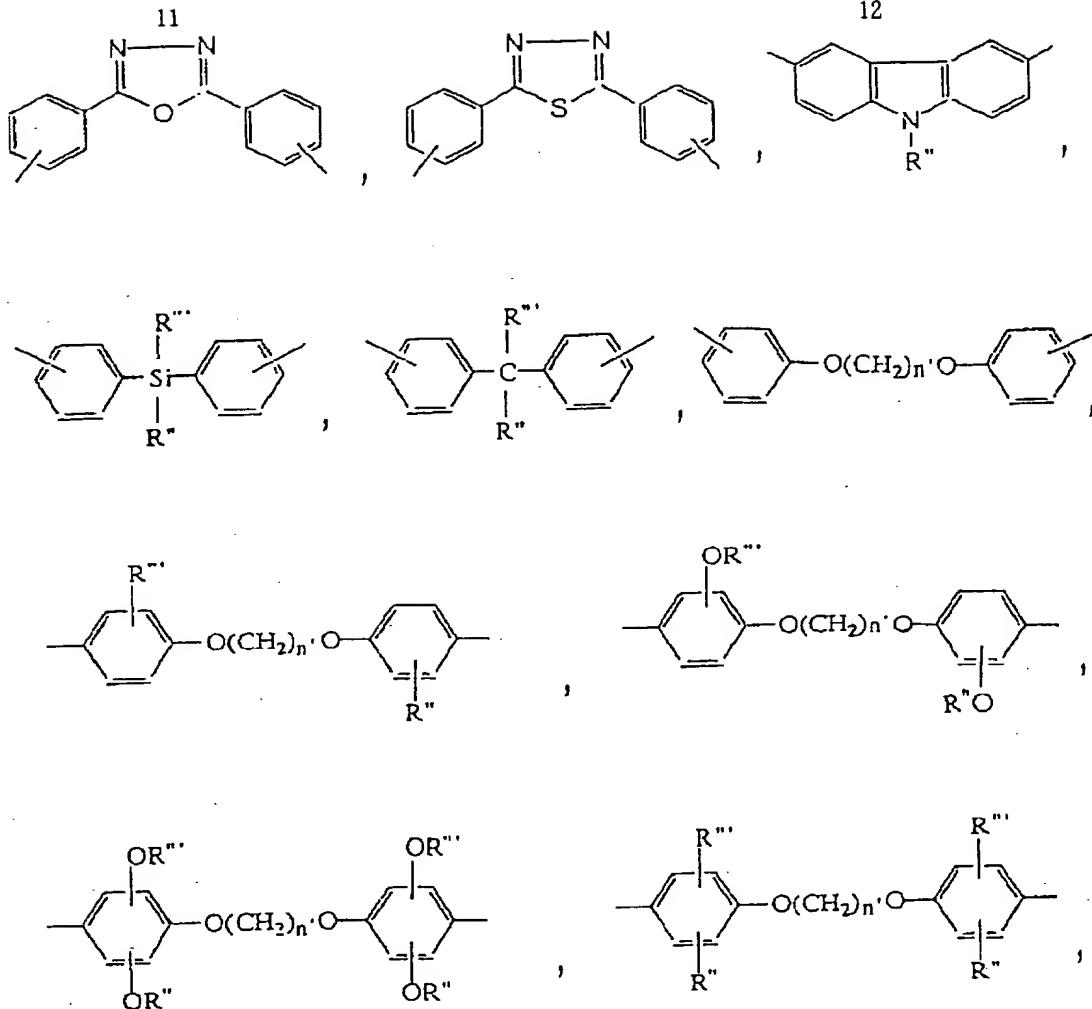


10



【0010】

【化6】

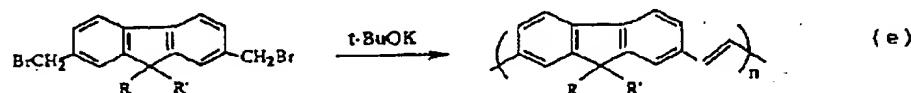
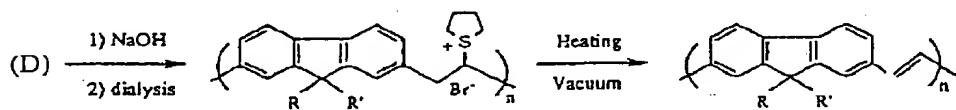
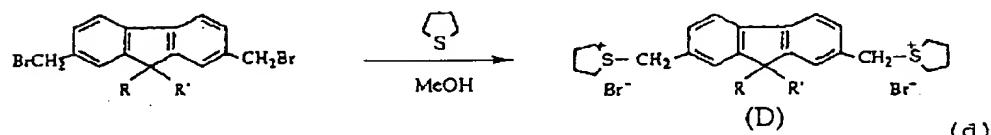
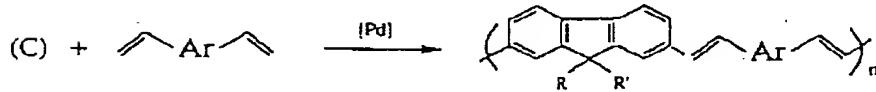
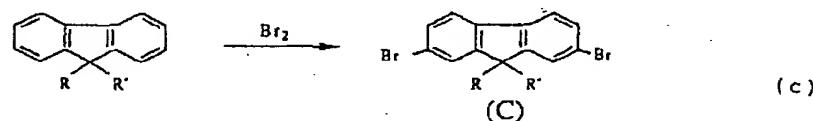
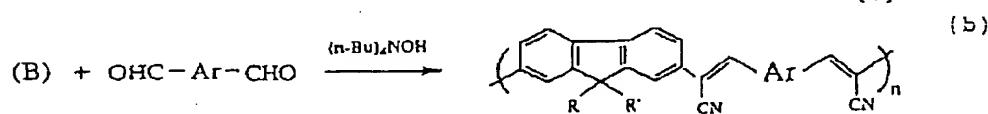
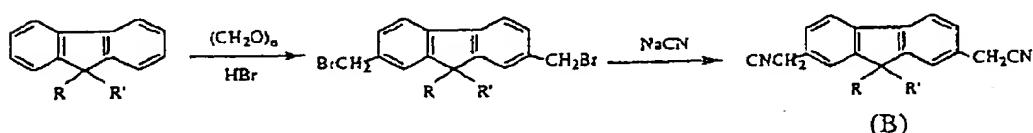
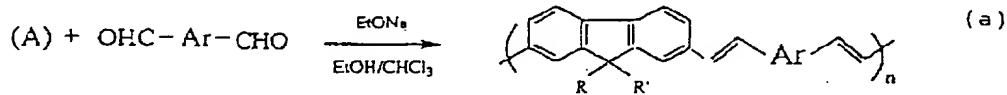
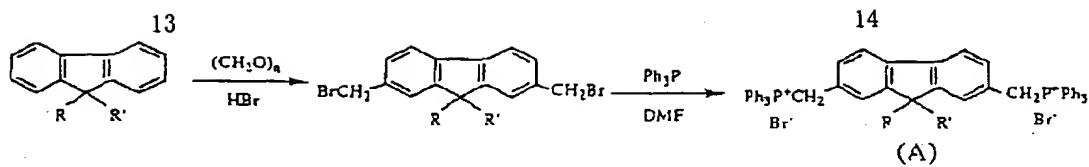


【0011】(式中、R''及びR'''は、それぞれ炭素数が2~2個までのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルキル基、炭素数が6~18個のアリール基、アリールオキシ基又はアラルキル基を表し、n'は1~22の整数を表す)で示される基を表し、nは1~2,000の整数を表す)

【0012】ここで、本発明の共重合体の重合度は特に限定されないが、有機溶媒への可溶性があつてスピンコーティングやキャスティング方法により薄膜が形成し得るという点において、重合度としては1~2,000が好ましく、3~1,000であることが更に好ましい。共役二重結合を有する共重合体の製造方法も特に限定されず、例えば、公知の方法であるウイッティッヒ(Wittig)反応(J. Am. Chem. Soc., 82, p.4669, Org. React., 25, p.73 (1977)) (下記の反応式(a)参照。式

中、R、R'、Ar及びnは、前記の定義に同じ。反応式(b)~(e)においても同様)、クネベナーゲル(Knoevenagel)縮合(J. Org. Chem., 25, p.813 (1960), Macromolecules, 27, p.3009 (1994)) (下記の反応式(b)参照)、パラジウム触媒によるヘック(Heck)の方法(Org. React., 27, p.345 (1981), Macromolecules, 28, p.6410 (1995)) (下記の反応式(c)参照)、前駆体を用いる方法(米国特許第3,401,152号、J. Chem. Soc., Chem. Commun., p.32 (1992), Science, 269, p.376 (1995)) (下記の反応式(d)参照)、及びカリウム-tertブトキシドのような強塩基を用いた反応(J. Polym. Sci., Part A-1, 4, p.1337 (1996), Synth. Met., 62, p.35 (1994)) (下記の反応式(e)参照)等を、本発明に利用することができる。

【0013】
【化7】



【0014】より詳細に説明すると、ウィッティッヒ反応を利用した共重合体の製造に供する単量体は、一般にホスホニウム塩とジアルデヒドであり、それらをエタノールのような有機溶媒を用い、ナトリウム又はアルキリチウムのような強塙基性触媒下で反応させるものである。

【0015】本発明においては、ホスホニウム塩として

はビス（ブロモ（又はクロロ）メチル）フルオレンやその一部に置換基を有するフルオレン系ホスホニウム塩を、一方、ジアルデヒドとしては、種々のジアルデヒドを用いることができるが、重合後に一般式（I）で表示されるすべてのフルオレン系ホスホニウム塩、及び飽和脂肪族又は芳香族ジアルデヒドが含まれる。具体的には、フルオレン系ホスホニウム塩としては、2, 7-ビ

ス（プロモメチル）フルオレンのトリフェニルホスホニウム塩、2, 7-ビス（プロモメチル）-9-アルキルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩のように、フルオレンの9位置の水素1個が、炭素数が22個までのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルキル基、炭素数が6～18個のアリール基、アリールオキシ基又はアラルキル基で置換されたフルオレンのホスホニウム塩、及び2, 7-ビス（プロモメチル）-9, 9-ジアルキルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩のようにフルオレンの9位置の水素2個が、それぞれ炭素数が22個までのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシアルキル基、炭素数が6～18個のアリール基、アリールオキシ基又はアラルキル基で置換されたフルオレンのホスホニウム塩が挙げられる。一方、ジアルデヒドとしては、グルタルアルデヒドのような飽和脂肪族ジアルデヒド若しくはフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドのような置換基を有しない芳香族ジアルデヒド若しくは1, 4-ジアルキル-2, 5-ジホルミルベンゼンのように炭素数が22個までのアルキル基、シクロアルキル基、若しくはアルコキシ基又は炭素数6～18個のアリール基、アリールオキシ基、若しくはアラルキル基で芳香環の水素2個が置換された芳香族ジアルデヒド、2, 2'-又は3, 3'-若しくは4, 4'-ジホルミルビフェニル、2, 2'-又は3, 3'-若しくは4, 4'-ジホルミルジフェニルエーテル又はジフェニルスルフィド又はジフェニルアルキルアミンのようなジホルミルビフェニル誘導体、2, 7-ジホルミルフルオレン誘導体、4, 4'-ジホルミルテルフェニルのようなテルフェニルジアルデヒド化合物、1, 8-ジホルミルナフタレンのようなナフタレンジアルデヒド化合物、1, 8-又は3, 6-ジホルミルアントラセンのようなアントラセンジアルデヒド化合物、2, 6-ジホルミルビリジン、2, 5-ジホルミルフラン、2, 5-ジホルミルチオフェン、3, 4-ジアルキル-2, 5-ジホルミルチオフェン、5, 5'-ジホルミル-2, 2'-ビチオフェン、1, 4-ジアルキル-2, 5-ジホルミルビロール、1, 1'-ジアルキル-5, 5'-ジホルミル-2, 2'-ビビロール、5, 5'-ジホルミル-1, 1'-ビビロール、3, 6-ジホルミルジベンゾフラン、3, 6-ジホルミルジベンゾチオフェン、2, 5-ビス（2-又は3-若しくは4-ホルミルフェニル）-1, 3, 4-ジフェニルチアジアゾール、アルキル-3, 6-ジホルミルカルバゾールのような炭素数が22個までのアルキル基またはシクロアルキル基で置換されたジホルミルカルバゾール等がある。

【0016】また、クネベナーゲル（Knoevenagel）縮合

を利用した共重合体の製造に供する単量体としては、前記のフルオレン系ホスホニウム塩に代えて、前記のビス（プロモメチル）フルオレン及びその誘導体にシアノ化ナトリウムのようなシアノ化合物を反応させて製造されたビス（シアノメチル）フルオレン及びその誘導体を用いることができるし、ジアルデヒドとしては、前記のウイッティッヒ（Wittig）反応で用いたジアルデヒド化合物をそのまま使用することができる。この共重合反応は、二つの単量体化合物をテトラヒドロフラン又はトルエンのような有機溶媒を用い、テトラン-*n*-ブチルアンモニウム水酸化物又はカリウム-*tert*ブトキシドのような強塩基性触媒下反応させるものである。

【0017】更に、パラジウム触媒によるヘック（Heck）の方法は、一般に、ジメチルホルムアミドのような塩基性溶媒中で臭素化又はヨウ素化芳香族化合物と芳香族ジビニル化合物を、パラジウムアセテート、トリ-*n*-トリルホスフェン、トリブチルアミンのようなアミン化合物と一緒に用いて縮合反応させるものである。よって、本発明に係る臭素化又はヨウ素化芳香族化合物は、前記のフルオレン及びその誘導体に臭素又はヨウ素を付加して臭素化又はヨウ素化させた誘導体をそのまま使用することができる。例えば、ジメチルホルムアミド又はクロロホルム溶媒中でフルオレン又は9-アルキル若しくは9, 9-ジアルキルフルオレンを臭素で処理すると、2, 7-ジプロモフルオレン又はその9位置の水素がアルキル基で置換されたフルオレン化合物が得られる。一方、芳香族ジビニル化合物としては、例えば、*m*-ジビニルベンゼン、*p*-ジビニルベンゼン、2, 2'-又は3, 3'-若しくは4, 4'-ジビニルビフェニル、2, 5-ジビニルチオフェン、及び2, 6-ジビニルナフタレン等、前記のジアルデヒド化合物をウイッティッヒ反応させて得る。

【0018】更に、前記の前駆体を用いる方法では、単量体として、例えば、本発明に関連してビス（クロロ又はプロモメチル）フルオレン及びその誘導体をメタノール溶媒中でテトラヒドロチオフェンと反応させればテトラヒドロチオフェン塩を容易に得ることができる。よって、前記のウイッティッヒ反応で得られるビス（クロロ又はプロモメチル）フルオレン及びその誘導体をそのまま本発明の単量体の一方として用いることができる。該テトラヒドロチオフェン塩を水又はメタノール溶媒中で重合反応させ、透析した後、真空中で加熱すると本発明の重合体が得られる。

【0019】また、強塩基を用いて重合させる方法では、本発明に係る前記のビス（クロロ又はプロモメチル）フルオレン及びその誘導体をトルエン又はテトラヒドロフラン溶媒中でカリウム-*tert*-ブトキシド又は*n*-ブチルリチウムのような強塩基で反応させると、容易に重合体が得られる。よって、この方法でも前記のビス（クロロ又はプロモメチル）フルオレン及びその誘導体

50

を単量体としてそのまま使用することができる。

【0020】更に、本発明のフルオレン系高分子を用いるEL素子の構成は、発光層を形成する本発明に係るポリマーを陽極と陰極間に置く、即ち、陽極/発光層/陰極のような一般の素子構成のものに用いることができるし、また公知の事実である正孔注入層及び電子注入層の材料（特開平2-135361号、特開平3-152184号、及び特開平6-207170号）と一緒に用いて構成することもできるため、素子構成については特に限定されない。即ち、陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極という素子構成も本発明のEL素子に包含され、この場合、陽極としては、透明な支持基板としてのガラス、透明プラスチック、又は石英上に電極材料としてのITO、金、銅、酸化スズ、酸化亜鉛のような金属若しくは金属酸化物、又は、ポリビロール、ポリアニリン、ポリチオフェンのような有機半導体化合物が通常10nm-1μの厚さに被覆された材料を用い、一方、陰極としては、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、インジウム、銀、金、銅のような金属又はそれらの合金を使用することができる。正孔注入層は、ポリビニルカルバゾール、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、又はN, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)を、電子注入層としてはトリス(8-キノリノール)アルミニウム、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 4, 7-トリニトロフルオレノンのような公知の化合物をそれぞれ真空蒸着、スピンドティング、キャスティング、又はLB法等の公知の薄膜形成方法を用い、陽極又は陰極上にこれらの薄膜を形成すればよい。

【0021】そして、本発明の発光重合体を前記の正孔注入層及び電子注入層、又は、本発明の相異なる発光重合体及び可溶性のPPV及びPTH誘導体のような既存の発光重合体と混合して使用することもできる。例えば、ポリビニルカルバゾール及びポリ(1, 4-ヘキシリオキシフェニレン-2, 5-ジイルビニレン)、又はポリ(3-ヘキシリチオフェン)、本発明のフルオレン系高分子をクロロホルムのような有機溶媒に溶かした後、それをスピンドティング法又はキャスティング法により隣接する層に当該層を形成させることができる。ここで、特に限定されないが、濃度は本発明のフルオレン系高分子をポリビニルカルバゾールに対し0.001重量%以上、好ましくは、0.1~5.0重量%となるように調製し、薄膜の厚さは5nm~5μ、好ましくは5nm~1μになるようにして使用する。また、正孔伝達層及び電子伝達層以外に一般的の有機溶媒に溶解して薄膜形成が可能な高分子も、前記の濃度及び厚さの範囲に混合して使用することができる。例えば、使用可能な高分子

としては、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルビロドン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアミン、ポリカプロラクトン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンテレフタレート、ポリウレタン、ABS、ポリスルホン、ポリビニルフッ化物のような熱可塑性プラスチック、又は、ポリアセタール、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、アルキド樹脂、ウレア樹脂、フラン樹脂、ナイロン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、及びエポキシ樹脂のような汎用樹脂等がある。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るEL素子用フルオレン系交互共重合体及びそれを用いたEL素子を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0023】

【実施例】

単量体合成

本発明に用いられる単量体は重合体が一般式(I)を満足する高分子である限りにおいて、どのような単量体を用いても構わない。また、以下に記載されていないが、一般に容易に合成し得るか、又は公知の化合物、類似化合物、及び購買可能な単量体は、公知の方法及び類似の方法にて合成及び購入して重合体の製造に用いた。

【0024】2, 7-ビス(プロモメチル)-9-ヘキシリフルオレンの合成

30 搅拌機、温度計、及び還流コンデンサーを備えた1Lの3口フラスコに9-ヘキシリフルオレン50.0g(0.2mol)、パラホルムアルデヒド60g(2.0mmol)、及び30%のHBr硝酸溶液500gを入れ、60°Cの温度で24時間反応させた。反応後、常温まで温度を低下させ、薄黄色の固体を析出させた。これを濾過した後、水とメタノールとで数回洗浄し、40°Cの真空オーブン中で十分に乾燥させ、74g(85%収率)の白色の固体を得た。融点は143~145°Cであった。

1H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、d 0.88(t, 3H, CH₃)，1.25(m, 8H, CH₂)，2.01(m, 2H, CH₂)，3.98(t, 1H, H)，4.63(s, 4H, CH₂Br)，7.39-7.72(m, 6H, 芳香族)

【0025】2, 7-ビス(プロモメチル)-9-ヘキシリフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩の合成

40 搅拌機、温度計、及び還流コンデンサーを備えた1Lの3口フラスコに2, 7-ビス(プロモメチル)-9-ヘキシリフルオレン43.6g(0.1mol)、トリフェニルホスフィン78.7g(0.3mol)、及びN, N-ジメチルホルムアミド500mLを入れ、還流温度で12時間反応させた。反応後、常温まで温度を低下させ、次いで攪拌された3Lのエチルエーテル溶媒中に徐々に滴下

し、白色の固体を析出させた。これを濾過した後、エチルエーテルで数回洗浄し、40°Cの真空オープン中で十分に乾燥させ、92.2g(96%収率)の白色の固体を得た。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.25(br, 3H, CH₃), 1.60-1.24(m, 10H, CH₂), 2.83(t, 1H, CH), 5.66-5.76(d, 4H, CH₂Br), 6.76-7.11(m, 6H, フルオレニル芳香族), 7.49-7.81(m, 30H, 芳香族)

【0026】2, 7-ビス(プロモメチル)-9, 9-ジヘキシルフルオレンの合成

攪拌機、温度計、及び還流コンデンサーを備えた1Lの3口フラスコに9, 9-ジヘキシルフルオレン33.4g(0.1mol)、パラホルムアルデヒド30g(1.0mol)、30%のHBr硝酸溶液300g、及び48%のHBr水溶液120gを入れ、60°Cで24時間反応させた。反応後、常温まで温度を低下させ、500mLの冷水で該反応生成物を希釈した後、200mLのジクロロメタンにて3回抽出した。該抽出された有機溶液を合わせた後、再び水、飽和NaHCO₃水溶液及び塩水で洗つた。その後、得られた有機溶液を無水硫酸マグネシウムにて乾燥し、濾過後、溶媒を蒸発させ、粘性のある液体を得た。該液体をシリカゲルカラム(酢酸エチル/ヘキサン=1/10の混合溶液)を用いて精製し溶媒を蒸発させ、44.2g(85%収率)の無色透明な粘性のある液体を得た。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.59(br, 6H, CH₃), 0.72-1.04(m, 16H, CH₂), 1.95(m, 4H, CH₂), 4.60(s, 4H, CH₂Br), 7.33-7.62(m, 6H, 芳香族)

【0027】2, 7-ビス(プロモメチル)-9, 9-ジヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩の合成

攪拌機、温度計、及び還流コンデンサーを備えた1Lの3口フラスコに2, 7-ビス(プロモメチル)-9, 9-ジヘキシルフルオレン26.0g(0.05mol)、トルフェニルホスフィン39.3g(0.15mol)、及びN, N-ジメチルホルムアミド300mLを入れ、還流温度で12時間反応させた。反応後、常温まで温度を低下させ、次いで攪拌された1.5Lのエチルエーテル溶媒中に徐々に滴下し、白色の固体を析出させた。これを濾過した後、エチルエーテルで数回洗浄し、40°Cの真空オープン中で十分に乾燥させ、49.6g(95%収率)の白色の固体を得た。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.11(br, 6H, CH₃), 0.62-1.09(m, 16H, CH₂), 1.39(m, 4H, CH₂), 5.21-5.28(d, 4H, CH₂Br), 6.83-7.27(m, 6H, フルオレニル芳香族), 7.54-7.75(m, 30H, 芳香族)

【0028】2, 7-ビス(シアノメチル)-9-ヘキシルフルオレンの合成

窒素雰囲気下で攪拌機、温度計、及び還流コンデンサーを備えた500mLの3口フラスコに精製したジメチルス

ルホキシド300mLとシアノ化ナトリウム2.8g(0.057mol)を入れ、90°Cに加熱しながら攪拌した。その後、シアノ化物が完全に溶解したら加熱を止め、2, 7-ビス(プロモメチル)-9-ヘキシルフルオレン10g(0.023mol)を徐々に添加した後、90°Cで12時間反応させた。この場合、該反応液の色は赤い色から段々濃い暗茶色に変化する。反応終了後、温度を常温まで低下させ、500mLの蒸留水を加えた後、200mLのジクロロメタンで3回該反応物を抽出し、該抽出物に有機溶媒を混合した後、無水硫酸マグネシウムを用いて十分に乾燥させる。該溶液を濾過した後、溶媒を蒸発させ、オレンジ色の固体を得た。これを酢酸エチル/ヘキサン(1:1)中で再結晶させ、5.7g(76%の収率)の固体を得た。その融点は130~131°Cであった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.89(t, 3H, CH₃), 1.25(m, 8H, CH₂), 2.04(m, 2H, CH₂), 3.90(s, 4H, C₂H₂CN), 4.02(t, 1H, CH), 7.35-7.79(m, 6H, 芳香族)

【0029】2, 7-ジプロモ-9, 9-ジヘキシルフルオレンの合成

窒素雰囲気下で攪拌機付の500mLの3口フラスコにて9, 9-ジヘキシルフルオレン33.4g(0.1mol)を精製したN, N-ジメチルホルムアミド300mLに完全に溶かした後、臭素48g(0.3mol)を徐々に添加した。次いで、常温で12時間反応させた後、500mLの水に注ぎ200mLのジエチルエーテルで3回抽出し、有機溶媒と混合した後、チオ硫酸ナトリウム水溶液及び塩水で連続的に洗い、有機物層を分離し、無水硫酸マグネシウムを用いて十分に乾燥させた。該溶液を濾過した後、溶媒を蒸発させ、薄黄色の固体を得た。これをヘキサン中で再結晶させ、43.8g(89%収率)の白色の結晶固体を得た。その融点は61~62°Cであった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.55(br, s, 6H, CH₃), 0.73-1.03(m, 16H, CH₂), 1.90-1.94(m, 4H, CH₂), 7.41-7.53(m, 6H, 芳香族)

【0030】2, 7-ビス(プロモメチル)-9-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチルフルオレンの合成

攪拌機、温度計、及び還流コンデンサーを備えた1Lの3口フラスコに9-メトキシエトキシエトキシエチルフルオレン31.2g(0.1mol)、パラホルムアルデヒド30g(1.0mol)、30%のHBr硝酸溶液300g、及び48%のHBr水溶液120gを入れ、60°Cで24時間反応させた。反応後、常温まで温度を低下させ、500mLの冷水で反応物を希釈した後、200mLのジクロロメタンで3回抽出した。該抽出された有機溶液を混合した後、再び水、飽和NaHCO₃水溶液及び塩水で連続して洗い、有機物層を分離し、無水硫酸マグネシウムを用いて十分乾燥させた。該溶液を濾過した後、溶媒を蒸発させ、薄黄色の粘性のある液体を得た。該液

体をシリカゲルカラム（酢酸エチル／ヘキサン＝1/4の混合溶液）を用いて精製し溶媒を蒸発させ、39.8g（80%収率）の無色透明な粘性のある液体を得た。¹H-NMRスペクトル（溶媒CDCl₃），δ 2.28(m, 3H, OC₂H₃), 3.41-3.71(m, 12H, OCH₂CH₂), 4.09(t, 1H, CH), 4.60(s, 4H, CH₂Br), 7.25-7.71(m, 6H, 芳香族)

【0031】2, 7-ビス(プロモメチル)-9-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル}フルオレンのトリフェニルホスホニウム塩の合成

攪拌機、温度計、及び還流コンデンサーを備えた1Lの3口フラスコに2, 7-ビス(プロモメチル)-9-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル}フルオレン24.9g(0.05mol)、トリフェニルホスフィン39.3g(0.15mol)、及びN, N-ジメチルホルムアミド300mLを入れ、還流温度で12時間反応させた。反応後、常温まで温度を低下させ、攪拌された1.5Lのエチルエーテル溶媒中に徐々に滴下し、白色の固体を析出させ、それを濾過した後、エチルエーテルで数回洗浄し、40℃の真空オーブン中で十分に乾燥させ、48.5g(95%収率)の白色の固体を得た。

¹H-NMRスペクトル（溶媒CDCl₃），δ 1.22-1.41(m, 2H, CH₂), 2.16-2.42(br, s, 3H, OCH₃), 3.41-3.71(m, 10H, OCH₂CH₂), 4.18(t, 1H, CH), 5.58-5.81(d, 4H, CH₂B_r), 6.81-7.22(m, 6H, フルオレン芳香族), 7.27-7.84(m, 30H, 芳香族)

【0032】N-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル}-3, 6-ジホルミルカルバゾールの合成

窒素雰囲気下で攪拌機、温度計、及び還流コンデンサーを備えた1Lの3口フラスコにジメチルホルムアルデヒド91g(2.61mol)及び1, 2-ジクロロエタン100mLを入れ、0℃まで十分に冷却した後、これに塩化ホスホリル(Phosphorus Oxychloride)197.6g(1.29mol)を徐々に滴下した。次いで、該反応液を常温まで昇温して、1時間攪拌した後、再び0℃まで冷却し、これに1, 2-ジクロロエタン30mLに希釈されたN-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル}カルバゾール21.0g(0.067mol)を徐々に添加した。1時間後反応温度を90℃まで昇温し、24時間反応させた後、再び常温まで温度を低下させ、1.5Lの氷水にて希釈した後、200mLのジクロロメタンにて3回抽出した。該抽出された有機溶液を混合した後、再び水、飽和NaHCO₃水溶液及び塩水で連続して洗い、有機物層を分離し、無水硫酸マグネシウムを用いて十分に乾燥させた。該溶液を濾過した後、溶媒を蒸発させ、黄色の粘性のある液体を得た。該液体を少量の酢酸エチル中で3回再結晶させ、融点が108～109℃である11.1g(45%収率)の薄黄色の固体を得た。

¹H-NMRスペクトル（溶媒CDCl₃），δ 3.48-3.56(m, 11H, OCH₂CH₂及びOCH₃), 3.98(t, 2H, OCH₂), 4.61(t, 2H, NCH₂), 7.62(d, 2H, 芳香族), 8.13(d, 2H, 芳香族), 8.68(s, 2H, 芳香族), 10.15(s, 2H, CHO)

【0033】重合体の合成

実施例1

ポリ(フルオレン-2, 7-ジイルビニレン-N-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル}カルバゾール-3, 6-ジイルビニレン)の合成

10 窒素雰囲気下で攪拌機付の100mLフラスコに2, 7-ビス(プロモメチル)フルオレンのトリフェニルホスホニウム塩1.75g(2mmol)とN-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル}-3, 6-ジホルミルカルバゾール0.74g(2mmol)とを入れ、無水エタノール60mL及びクロロホルム20mLに完全に溶かした後、これに無水エタノールに金属ナトリウムが5%溶解された溶液2.3gを注射器で取って徐々に滴下する。次いで、常温で12時間反応させた後、0.1N塩酸水溶液1mLを入れて反応を終了し、析出した固体を濾過した。該固体をメタノールで洗い40℃の真空オーブン中で十分に乾燥させ、0.82gの黄色固体の標題重合体を得た。該重合体をテトラヒドロフランを溶媒としポリスチレンを基準物質として用いてGPCにより重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ2,700及び1,69であった。

¹H-NMRスペクトル（溶媒CDCl₃），δ 3.3-4.0(br, d, フルオレン-CH₂及びカルバゾール-アルコキシ), 4.3-4.6(br, s, NCH₂), 6.5-8.4(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0034】実施例2

30 ポリ(9-ヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-N-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル}カルバゾール-3, 6-ジイルビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)-9-ヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩1.92g(2mmol)とN-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル}-3, 6-ジホルミルカルバゾール0.74g(2mmol)とを重合させた結果、0.86gの黄色固体の標題重合体を得た。

40 実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ5,900及び1,87であった。

¹H-NMRスペクトル（溶媒CDCl₃），δ 0.6-2.2(br, m, フルオレン-脂肪族), 3.4-4.0(br, d, フルオレン-CH, フルオレン, カルバゾール及びアルコキシ), 4.3-4.6(br, s, NCH₂), 6.6-8.3(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0035】実施例3

ポリ(9, 9-ジヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-N-{2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル}カルバゾール-3, 6-ジイルビニレ

ン) の合成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)-9-, 9-ジヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩2.09g(2mmol)とN-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル]-3, 6-ジホルミルカルバゾール0.74g(2mmol)とを重合させた結果、0.92gの黄色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ11, 400及び2.04であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.6-2.2(br, m, フルオレン-脂肪族), 3.3-3.9(br, d, カルバゾール-アルコキシ), 4.3-4.6(br, s, NCH₂), 6.6-8.4(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0036】実施例4

ポリ(9-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル]-フルオレン-2, 7-ジイルビニレン-N-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル]カルバール-3, 6-ジイルビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)-9-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル]フルオレンのトリフェニルホスホニウム塩2.05g(2mmol)とN-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル]-3, 6-ジホルミルカルバゾール0.74g(2mmol)とを重合させた結果、0.81gの黄色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ2, 900及び1.41であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 2.1-2.4(br, s, フルオレン-CH₂), 3.2-3.9(br, m, フルオレン-CH₂, フルオレンとカルバゾール-アルコキシ), 4.3-4.6(br, s, NCH₂), 6.5-8.4(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0037】実施例5

ポリ(9-ヘキシルフルオレン-2, 7-ジイル-1-シアノビニレン-N-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル]カルバゾール-3, 6-ジイル-1-シアノビニレン)の合成

窒素雰囲気下で攪拌機付の100mLフラスコにて2, 7-ビス(シアノメチル)-9-ヘキシルフルオレン0.66g(2mmol)とN-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル]-3, 6-ジホルミルカルバゾール0.74g(2mmol)とを精製したテトラヒドロフラン20mLに完全に溶かした後、-78°Cまで冷却した。これに1.0molの水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウムを含有するメタノール0.04mLをマイクロ注射器で滴下した。次いで、30分後、温度を50°Cまで徐々に昇温させて12時間反応させ、0.1N塩酸水溶液1mLを入れて反応を終了させた後、該反応液を25

0mLのメタノールに徐々に注いで固体を析出させた。該固体をメタノールで洗い40°Cの真空オープン中で十分に乾燥させ、0.80gの黄色固体の標題重合体を得た。該固体をテトラヒドロフランを溶媒としポリスチレンを基準物質として用いてGPCにより重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ38, 700及び4.28であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.5-2.1(br, m, フルオレン-脂肪族), 3.2-4.0(br, m, フルオレン-CH₂, 及びフルオレンとカルバゾール-アルコキシ), 4.3-4.6(br, s, NCH₂), 6.5-8.2(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0038】実施例6

ポリ(9, 9-ジヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-m-フェニレンビニレン)の合成

窒素雰囲気下で攪拌機付の100mLフラスコにて2, 7-ジプロモ-9, 9-ジヘキシルフルオレン0.98g(2mmol)、m-ジビニルベンゼン0.26g(2mmol)、酢酸パラジウム18.2mg、及びトリ-o-トリルホスフィン12.4mgを精製したジメチルホルムアミド1.5mLに完全に溶かした後、トリプチルアミン1.4mLを注射器で滴下した。次いで、30分後、温度を100°Cまで徐々に昇温させて24時間反応させ、0.1N塩酸水溶液1mLを入れて反応を終了させた後、該反応液25.0mLのメタノールに徐々に注いで固体を析出させた。該固体をメタノールで洗い40°Cの真空オープン中で十分に乾燥させ、0.81gの黄色固体の標題重合体を得た。該重合体をテトラヒドロフランを溶媒としポリスチレンを基準物質として用いてGPCにより重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ35, 400及び3.21であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.4-2.2(br, m, 脂肪族), 6.5-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0039】実施例7

ポリ(9, 9-ジヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-p-フェニレンビニレン)の合成

実施例6と同様な方法により、2, 7-ジプロモ-9, 9-ジヘキシルフルオレン0.98g(2mmol)とp-ジビニルベンゼン0.26g(2mmol)とを重合させた結果、0.85gの黄色固体の標題重合体を得た。実施例6と同様な方法により、重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ26, 300及び2.89であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.5-2.2(br, m, 脂肪族), 6.5-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0040】実施例8

ポリ(9-ヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-p-フェニレンビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)-9-ヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩1.92g(2mmol)とテレフタルアルデヒド50

25

0.27 g (2 mmol) とを重合させた結果、0.62 g の黄色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ7,200及び3,41であつた。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.7-2.1(br, m, 脂肪族), 3.7-4.0(br, s, フルオレン-CH), 6.5-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0041】実施例9

ポリ(9,9-ジヘキシルフルオレン-2,7-ジイルビニレン-p-フェニレンビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2,7-ビス(プロモメチル)-9,9-ジヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩2.09 g (2 mmol)とテレフタルアルデヒド0.27 g (2 mmol)とを重合させた結果、0.68 g の黄色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ38,200及び4.45であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.5-2.2(br, m, 脂肪族), 6.5-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0042】実施例10

ポリ(9-ヘキシルフルオレン-2,7-ジイルビニレン-m-フェニレンビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2,7-ビス(プロモメチル)-9-ヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩1.92 g (2 mmol)とイソフタルアルデヒド0.27 g (2 mmol)とを重合させた結果、0.64 g の薄黄色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ12,700及び5.01であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.6-2.2(br, m, 脂肪族), 3.6-4.0(br, s, フルオレン-CH), 6.4-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0043】実施例11

ポリ(9,9-ジヘキシルフルオレン-2,7-ジイルビニレン-m-フェニレンビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2,7-ビス(プロモメチル)-9,9-ジヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩2.09 g (2 mmol)とイソフタルアルデヒド0.27 g (2 mmol)とを重合させた結果、0.69 g の薄黄色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ43,500及び4.12であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.4-2.2(br, m, 脂肪族), 6.5-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0044】実施例12

ポリ(9-ヘキシルフルオレン-2,7-ジイルビニ

26

ン-ビリジン-2,6-ジイルビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2,7-ビス(プロモメチル)-9-ヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩1.92 g (2 mmol)と2,6-ジホルミルビリジン0.27 g (2 mmol)とを重合させた結果、0.66 g の黄色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ20,800及び5.10であった。

10 ¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.7-2.2(br, m, 脂肪族), 3.7-3.9(br, s, フルオレン-CH), 6.6-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0045】実施例13

ポリ(9,9-ジヘキシルフルオレン-2,7-ジイルビニレン-ビリジン-2,6-ジイルビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2,7-ビス(プロモメチル)-9,9-ジヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩2.09 g (2 mmol)と2,6-ジホルミルビリジン0.27 g (2 mmol)とを重合させた結果、0.68 g の黄色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ35,700及び3.33であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.4-2.2(br, m, 脂肪族), 6.6-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0046】実施例14

ポリ(9-ヘキシルフルオレン-2,7-ジイルビニレン-2,2'-ビピロール-5,5'-ジイルビニレン)の合成

30 実施例1と同様な方法により、2,7-ビス(プロモメチル)-9-ヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩1.92 g (2 mmol)と5,5'-ジホルミル-2,2'-ビピロール0.40 g (2 mmol)とを重合させた結果、0.78 g の黄色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ3,500及び1.75であった。

40 ¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.7-2.0(br, m, 脂肪族), 3.6-3.8(br, s, フルオレン-CH), 5.4-5.8(br, d, ピロール-CH₂), 6.0-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0047】実施例15

ポリ(9,9-ジヘキシルフルオレン-2,7-ジイルビニレン-2,2'-ビピロール-5,5'-ジイルビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2,7-ビス(プロモメチル)-9,9-ジヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩2.09 g (2 mmol)と5,5'-ジホルミル-2,2'-ビピロール0.40 g (2 mmol)とを重合させた結果、0.85 g の黄色固体の標題重合体

を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ8, 100及び2, 03であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.4-2.1(br, m, 脂肪族), 5.5-5.8(br, d, ピロール-CH₂), 6.1-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0048】実施例16

ポリ(9-ヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-フラン-2, 5-ジイルビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)-9-ヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩1.92g(2mmol)と2, 5-ジホルミルフラン0.25g(2mmol)とを重合させた結果、0.62gの桿色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ20, 200及び4.35であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.6-2.2(br, m, 脂肪族), 3.8-4.0(br, s, フルオレン-CH), 6.2-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0049】実施例17

ポリ(9, 9-ジヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-フラン-2, 5-ジイルビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)-9, 9-ジヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩2.09g(2mmol)と2, 5-ジホルミルフラン0.25g(2mmol)とを重合させた結果、0.58gの濃黄色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ9, 600及び1.78であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.5-2.1(br, m, 脂肪族), 6.2-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0050】実施例18

ポリ(9-ヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-チオフェン-2, 5-ジイルビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)-9-ヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩1.92g(2mmol)と2, 5-ジホルミルチオフェン0.28g(2mmol)とを重合させた結果、0.62gの濃桿色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ9, 300及び3.89であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.6-2.2(br, m, 脂肪族), 3.7-4.0(br, s, フルオレン-CH), 6.4-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0051】実施例19

ポリ(9, 9-ジヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-チオフェン-2, 5-ジイルビニレン)の合

成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)-9-ヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩2.09g(2mmol)と2, 5-ジホルミルチオフェン0.28g(2mmol)とを重合させた結果、0.68gの濃黄色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ5, 600及び1.73であった。

10 ¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.3-2.1(br, m, 脂肪族), 6.4-7.7(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0052】実施例20

ポリ(フルオレン-2, 7-ジイルビニレン-3-ヘキシルチオフェン-2, 5-ジイルビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)フルオレンのトリフェニルホスホニウム塩1.75g(2mmol)と3-ヘキシル-2, 5-ジホルミルチオフェン0.45g(2mmol)とを重合させた結果、0.58gの赤色固体の標題重合体を得た。実施例1と

20 同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ8, 600及び3.43であった。

1H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.8-1.8(br, m, 脂肪族), 2.4-2.7(br, s, チオフェン-CH₂), 3.7-4.0(br, s, フルオレン-CH₂), 6.4-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0053】実施例21

ポリ(9, 9-ジヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-3-ヘキシルチオフェン-2, 5-ジイルビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)-9, 9-ジヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩2.09g(2mmol)と3-ヘキシル-2, 5-ジホルミルチオフェン0.45g(2mmol)とを重合させた結果、0.64gの赤色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ8, 200及び1.95であった。

40 ¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.6-3.0(br, m, 脂肪族), 6.5-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0054】実施例22

ポリ(9, 9-ジヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-2, 2'-ビチオフェン-5, 5'-ジイルビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)-9, 9-ジヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩2.09g(2mmol)と5, 5'-ジホルミル-2, 2'-ビチオフェン0.44g(2mmol)とを重合させた結果、0.62gの濃赤色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の

重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ14, 600及び2.52であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.6-2.2(br, m, 脂肪族), 6.6-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0055】実施例23

ポリ(9, 9-ジヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-1, 4-ジヘキソキシ-2, 5-フェニレンビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)-9, 9-ジヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩2.09g(2mmol)と1, 4-ジヘキソキシ-2, 5-ジホルミルベンゼン0.66g(2mmol)とを重合させた結果、0.98gの桿色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ13, 500及び3.05であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.4-2.0(br, m, 脂肪族), 4.0-4.3(br, s, OCH₂), 6.7-7.8(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0056】実施例24

ポリ(9, 9-ジヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-ジフェニルエーテル-2, 2'-ジイルビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)-9, 9-ジヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩2.09g(2mmol)と2, 2'-ジホルミルジフェニルエーテル0.45g(2mmol)とを重合させた結果、0.68gの薄黄色固体の標題の重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ18, 500及び3.52であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.5-2.1(br, m, 脂肪族), 6.7-7.9(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0057】実施例25

ポリ(9, 9-ジヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-(3-メトキシ)-1, 4-フェニレン-1, 6-ジオキシヘキサメチレン-(2-メトキシ)-1, 4-フェニレンビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)-9, 9-ジヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩2.09g(2mmol)と{(2, 2'-ジメトキシ(4, 4'-ジホルミル))1, 6-フェノキシ}ヘキサン0.77g(2mmol)とを重合させた結果、1.08gの薄緑色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ8, 200及び2.51であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.3-2.1(br, m, 脂肪族), 3.6-4.2(br, m, OCH₂), 6.4-7.7(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0058】実施例26

ポリ(9, 9-ジヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-1, 2-フェニレン-1, 6-ジオキシヘキサメチレン-1, 2-フェニレンビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)-9, 9-ジヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩2.09g(2mmol)と、[(2, 2'-ジホルミル)1, 6-ジフェノキシ]ヘキサン0.65g(2mmol)とを重合させた結果、0.85gのアンズ色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ4, 500及び1.79であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.4-2.0(br, m, 脂肪族), 3.9-4.1(br, s, OCH₂), 6.6-7.7(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0059】実施例27

ポリ(9, 9-ジヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-1, 3-フェニレン-1, 6-ジオキシメチレン-1, 3-フェニレンビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)-9, 9-ジヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩2.09g(2mmol)と、[(3, 3'-ジホルミル)1, 6-ジフェノキシ]ヘキサン0.65g(2mmol)とを重合させた結果、0.88gの薄黄色固体の標題の重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ9, 800及び2.23であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.4-2.0(br, m, 脂肪族), 3.9-4.1(br, s, OCH₂), 6.5-7.7(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0060】実施例28

ポリ(9, 9-ジヘキシルフルオレン-2, 7-ジイルビニレン-1, 4-フェニレン-1, 6-ジオキシヘキサメチレン-1, 4-フェニレンビニレン)の合成

実施例1と同様な方法により、2, 7-ビス(プロモメチル)-9, 9-ジヘキシルフルオレンのトリフェニルホスホニウム塩2.09g(2mmol)と、[(3, 3'-ジホルミル)1, 6-ジフェノキシ]ヘキサン0.65g(2mmol)とを重合させた結果、0.86gの黄色固体の標題重合体を得た。実施例1と同様な方法により、該重合体の重量平均分子量及び分子量分布を測定した結果は、それぞれ6, 800及び1.68であった。

¹H-NMRスペクトル(溶媒CDCl₃)、δ 0.4-2.1(br, m, 脂肪族), 3.8-4.1(br, s, OCH₂), 6.6-7.7(br, m, ビニル、及び芳香族)

【0061】以上の実施例で製造された重合体の構造をそれぞれ表1に示すと共に、実施例11で製造された高分子のプロトン及び炭素-13核磁気共鳴スペクトルそ

31

32

れぞれ図1及び図2に示す。

【0062】

*【表1】

表1 重合体の化学構造

実施例	構構式	備考
1		R = 2 - [2 - (2-メトキシエトキシ)エチル]
2		R1 = ヘキシル R2 = 2 - [2 - (2-メトキシエトキシ)エチル]
3		R1 = R2 = ヘキシル R3 = 2 - [2 - (2-メトキシエトキシ)エチル]
4		R1 = R2 = 2 - [2 - (2-メトキシエトキシ)エチル]
5		R1 = ヘキシル R2 = 2 - [2 - (2-メトキシエトキシ)エチル]
6		R1 = R2 = ヘキシル
7		R1 = R2 = ヘキシル

【0063】

【表2】

33

34

実施例	構造式	備考
8		R=ヘキシル
9		R1=R2=ヘキシル
10		R=ヘキシル
11		R1=R2=ヘキシル
12		R=ヘキシル
13		R1=R2=ヘキシル
14		R=ヘキシル
15		R1=R2=ヘキシル

【0064】

【表3】

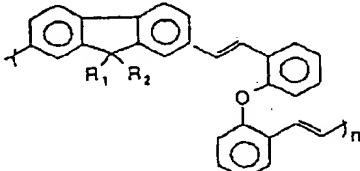
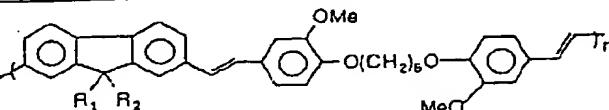
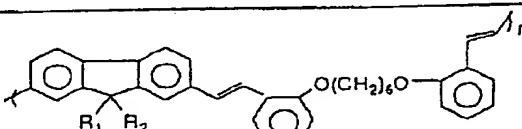
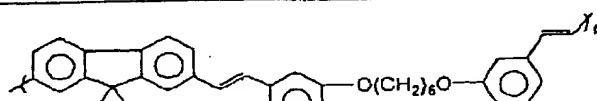
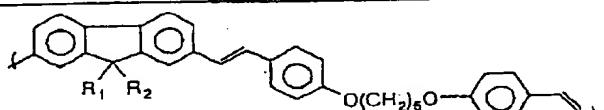
35

36

実施例	構造式	備考
16		R=ヘキシル
17		R1=R2=ヘキシル
18		R=ヘキシル
19		R1=R2=ヘキシル
20		R=ヘキシル
21		R1=R2=R3=ヘキシル
22		R1=R2=ヘキシル
23		R1=R2=R3=R4=ヘキシル

【0065】

【表4】

実施例	構造式	備考
24		R ₁ = R ₂ = ヘキシル
25		R ₁ = R ₂ = ヘキシル
26		R ₁ = R ₂ = ヘキシル
27		R ₁ = R ₂ = ヘキシル
28		R ₁ = R ₂ = ヘキシル

【0066】紫外線、光発光及び電界発光特性と、EL 素子の製造

前記の実施例で製造された重合体を用いて紫外線(Ultraviolet、以下UVと称する)スペクトルと光発光(Photoluminescence、以下PLと称する)スペクトルを薄膜のフィルムから求めた。ここで、薄膜の形成は、前記重合体0.1gを5mLのクロロホルム溶液に溶解させ、0.2μのフィルタを用いて精製した後、薄膜の厚

30

さが100nm程度になるようにスピン速度を制御(通常900~1,200rpm)したスピンドローティング法によった。コーティング終了後の試料を常温で乾燥させた後、まず、UVスペクトルを求め、その後、UVピーク極大値の波長を用いてPLスペクトルを求めた。このようにして得られた結果を表2に要約して表示した。

[0067]

[表5]

表2 実施例で製造された重合体の特性

実施例	UV (λ_{max} nm)	PL (λ_{max} nm)	T_{deg}^* (°C)
1	406	470, 492	212.1
2	408	470	216.5
3	408	466	216.8
5	420	558, 496	314.9
6	382	428, 448	414.4
7	412	480	420.1
8	406	490, 564	414.0
10	368	453	405.7
12	386	551	411.8
13	388	495, 530	421.8
14	392	466	378.2
15	398	467	403.8
23	444	509, 547	383.1
24	368	425, 445	410.4
25	388	458	397.8
26	374	429, 449	408.9
27	380	420, 441	416.9
28	386	447	410.0

* T_{deg}^* は熱重量分析による重合体の分析開始温度

【0068】表2に示すように、本発明の重合体は広い領域のPLピーク極大値(420~564nm)を示す。即ち、本発明の重合体は多様な色相の光発光をするものである。尚、これらのUVスペクトルとPLスペクトルを図3~図23に示す。

【0069】次に、一般に用いられる素子構成、即ちITO基板/発光層/電極からなるEL素子を製造してEL特性を調査した。ここで、発光層は、前記の実施例で製造された重合体をそのまま使用するか、又は前述した汎用高分子、例えば、ポリビニルカルバゾール、ポリメチルメタアクリルレート、ポリスチレン、及びエボキシ樹脂をクロロホルム溶媒で本発明に係る重合体と混合したもの用い、電極としてはアルミニウムを選択した。

【0070】EL素子の製造は、前記のUVスペクトル及びPLスペクトル測定用試料の製造と同様に、ITOガラス基板上に厚みが100nmとなるようにスピニングコートティング法にて発光層を形成し、次いで該発光層上にアルミニウムを真空蒸着させることによつた。このように構成されたEL素子の電圧-電流特性を求めるため、電圧を-10Vから25V又はそれ以上まで変化させながら電流変化を測定した。図24~図31に示すように、本発明に係る重合体の臨界電圧、即ち、それ以上の電圧で電界発光が行われるということを示す電圧は10~20Vであった。また、電圧-電界発光特性を図32~図35に示す。電界発光した光を分析するため、ITOガラス面を透過する光のスペクトルを分光器で測定し、最大発光を示す波長から発光色相を定義した。更に、ELスペクトルを図36~図39に、前記の実施例中製造さ

れた複数の重合体と前記の汎用高分子とを混合した発光体のPLスペクトルと、該発光体を前記の構成に従って作成したEL素子の電圧-電流特性と電圧-電界発光特性及びELスペクトルを、それぞれ図40~図46、図47~図50、図51~52にそれぞれ示した。更に、本発明で用いた素子構成の概要図を図53に示した。

【0071】

30 【発明の効果】以上説明したように本発明に係るEL素子用フルオレン系交互共重合体及びそれを用いた電界発光素子は、その製造方法が簡単で、最終物質の構造が明確であり、有機溶媒によく溶解され得る多様な種類の高分子EL材料を製造し得るという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例11に係る重合体 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示した図である。

【図2】本発明の実施例11に係る重合体 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを示した図である。

40 【図3】本発明の実施例1に係る重合体のUVスペクトル(実線。以下、同様)及びPLスペクトル(破線。以下、同様)を示した図である。

【図4】本発明の実施例2に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図5】本発明の実施例3に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図6】本発明の実施例5に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図7】本発明の実施例6に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

50

41

【図8】本発明の実施例7に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図9】本発明の実施例8に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図10】本発明の実施例10に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図11】本発明の実施例12に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図12】本発明の実施例13に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図13】本発明の実施例14に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図14】本発明の実施例15に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図15】本発明の実施例17に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図16】本発明の実施例19に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図17】本発明の実施例21に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図18】本発明の実施例23に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図19】本発明の実施例24に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図20】本発明の実施例25に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図21】本発明の実施例26に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図22】本発明の実施例27に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図23】本発明の実施例28に係る重合体のUVスペクトル及びPLスペクトルを示した図である。

【図24】本発明の実施例1に係る重合体を用いたEL素子の電圧-電流特性を示した図である。

【図25】本発明の実施例2に係る重合体を用いたEL素子の電圧-電流特性を示した図である。

【図26】本発明の実施例3に係る重合体を用いたEL素子の電圧-電流特性を示した図である。

【図27】本発明の実施例5に係る重合体を用いたEL素子の電圧-電流特性を示した図である。

【図28】本発明の実施例6に係る重合体を用いたEL素子の電圧-電流特性を示した図である。

【図29】本発明の実施例7に係る重合体を用いたEL素子の電圧-電流特性を示した図である。

【図30】本発明の実施例8に係る重合体を用いたEL素子の電圧-電流特性を示した図である。

【図31】本発明の実施例10に係る重合体を用いたEL素子の電圧-電流特性を示した図である。

【図32】本発明の実施例6に係る重合体を用いたEL素子の電界発光特性を示した図である。

42

【図33】本発明の実施例7に係る重合体を用いたEL素子の電圧-電界発光特性を示した図である。

【図34】本発明の実施例8に係る重合体を用いたEL素子の電圧-電界発光特性を示した図である。

【図35】本発明の実施例10に係る重合体を用いたEL素子の電圧-電界発光特性を示した図である。

【図36】本発明の実施例6に係る重合体を用いたEL素子の電界発光スペクトルを示した図である。

【図37】本発明の実施例7に係る重合体を用いたEL素子の電界発光スペクトルを示した図である。

【図38】本発明の実施例8に係る重合体を用いたEL素子の電界発光スペクトルを示した図である。

【図39】本発明の実施例10に係る重合体を用いたEL素子の電界発光スペクトルを示した図である。

【図40】本発明の実施例6に係る重合体とポリビニルカルバゾールとの混合物フィルムのPLスペクトルを示した図である。(ボックス内の数字は重合体の重量分率を示す。以下、同様)

【図41】本発明の実施例7に係る重合体とポリビニルカルバゾールとの混合物フィルムのPLスペクトルを示した図である。

【図42】本発明の実施例12に係る重合体とポリビニルカルバゾールとの混合物フィルムのPLスペクトルを示した図である。

【図43】本発明の実施例6に係る重合体とポリメチルメタアクリレートとの混合物フィルムのPLスペクトルを示した図である。

【図44】本発明の実施例12に係る重合体とポリスチレンとの混合物フィルムのPLスペクトルを示した図である。

【図45】本発明の実施例12に係る重合体とポリメチルメタアクリレートとの混合物フィルムのPLスペクトルを示した図である。

【図46】本発明の実施例6に係る重合体とエポキシとの混合物フィルムのPLスペクトルを示した図である。

【図47】本発明の実施例6に係る重合体(重量分率0.25)とポリビニルカルバゾールとの混合物フィルムを用いたEL素子の電圧-電流特性を示した図である。

【図48】本発明の実施例6に係る重合体(重量分率0.25)とポリビニルカルバゾールとの混合物フィルムを用いたEL素子の電圧-電界発光特性を示した図である。

【図49】本発明の実施例13に係る重合体(重量分率0.5)とポリビニルカルバゾールとの混合物フィルムを用いたEL素子の電圧-電界発光特性を示した図である。

【図50】本発明の実施例13に係る重合体(重量分率0.5)とポリビニルカルバゾールとの混合物フィルムを用いたEL素子の電圧-電界発光特性を示した図である。

43

る。

【図5 1】本発明の実施例6に係る重合体（重量分率0.2）とポリビニルカルバゾールとの混合物フィルムを用いたEL素子のELスペクトルを示した図である。

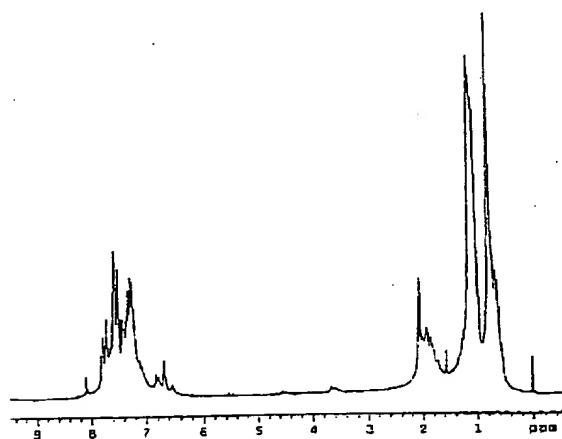
【図5 2】本発明の実施例7に係る重合体（重量分率

44

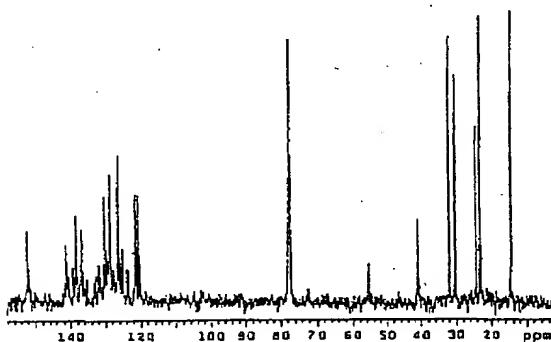
0.2）とポリビニルカルバゾールとの混合物フィルムを用いたEL素子のELスペクトルを示した図である。

【図5 3】本発明に係るフルオレン系交互共重合体、又はこれと汎用高分子との混合物フィルムを発光層として用いたEL素子の構成例を示した図である。

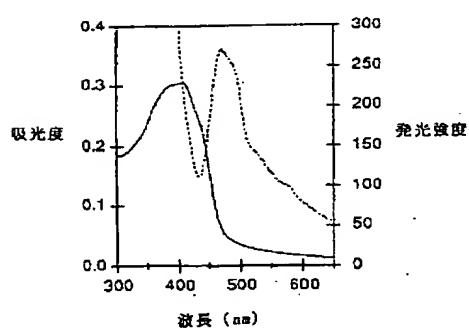
【図1】



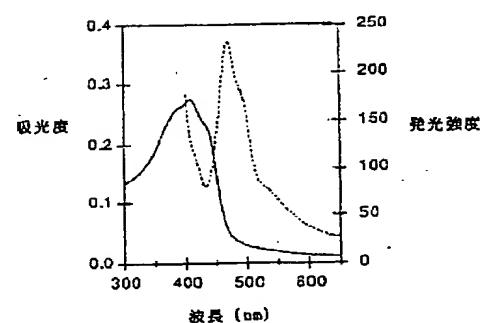
【図2】



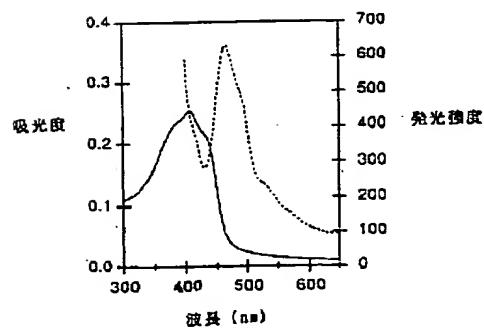
【図3】



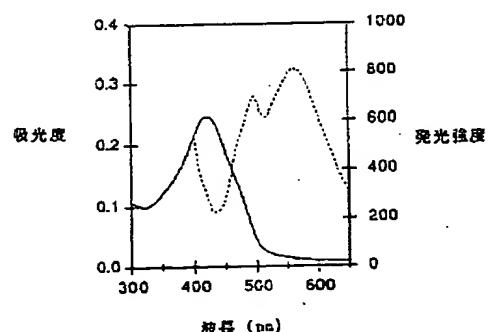
【図4】



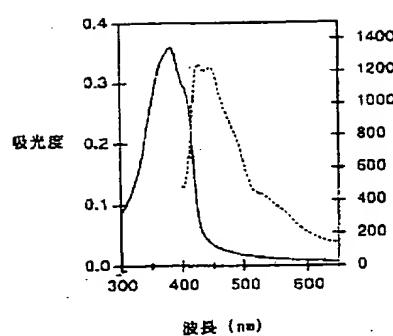
【図5】



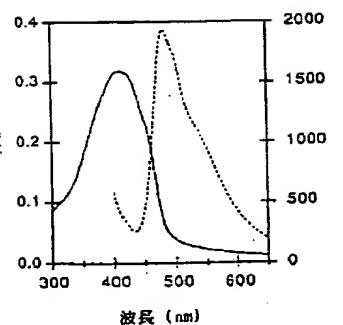
【図6】



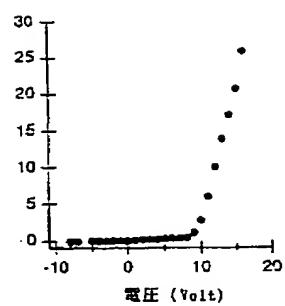
【図7】



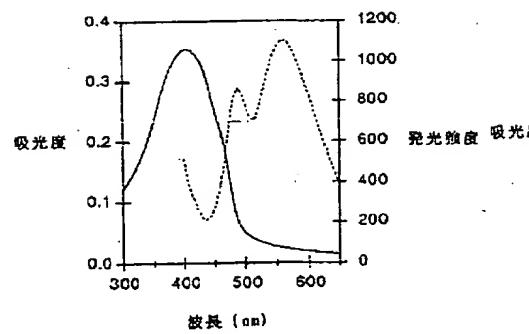
【図8】



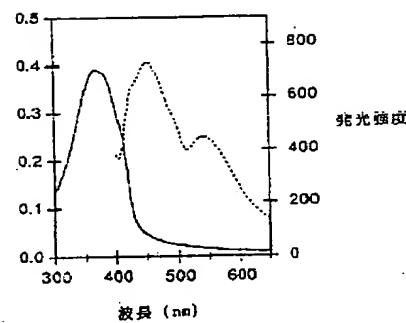
【図25】



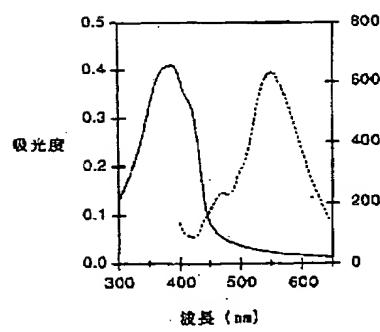
【図9】



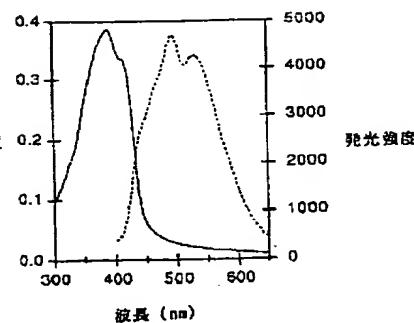
【図10】



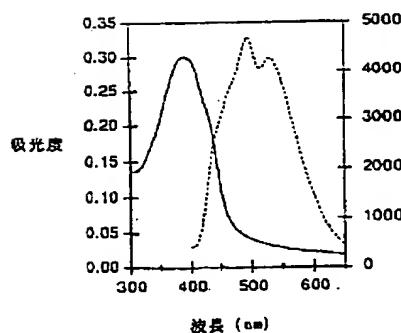
【図11】



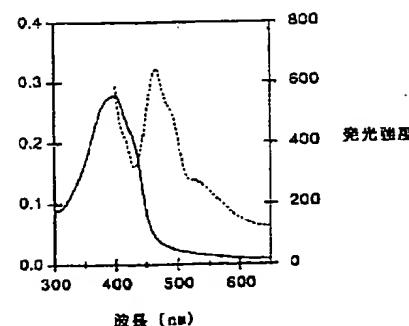
【図12】



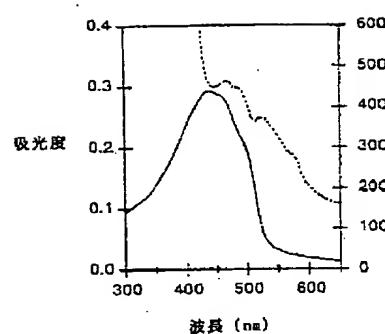
【図13】



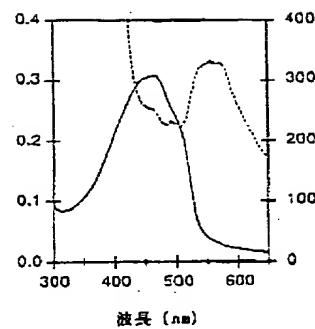
【図14】



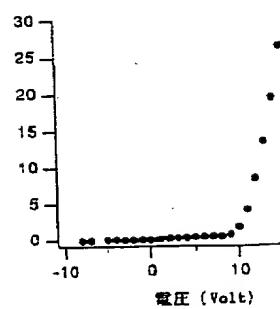
【図15】



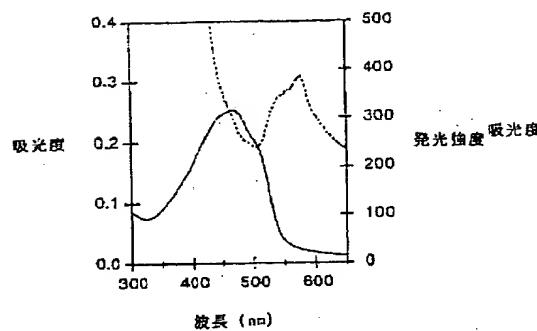
【図16】



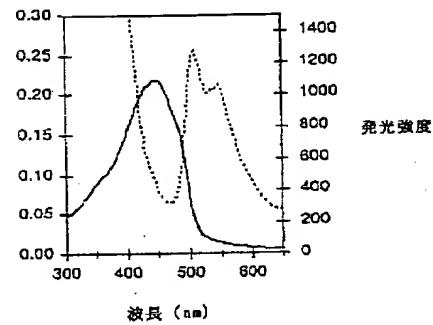
【図27】



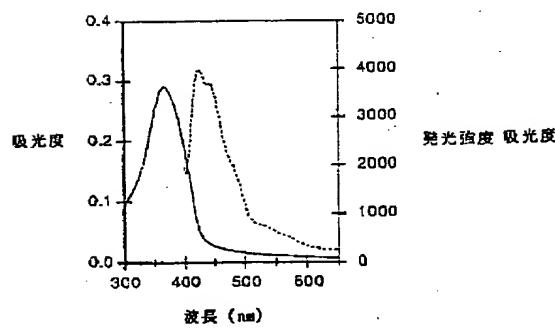
【図17】



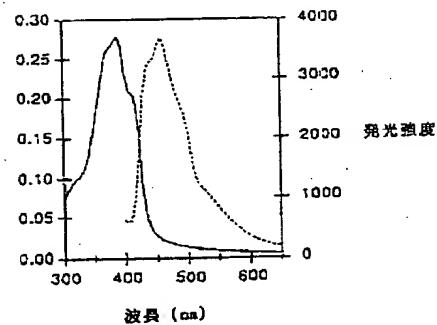
【図18】



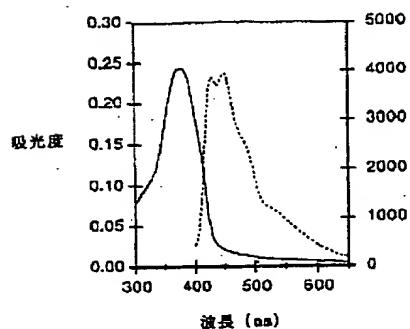
【図19】



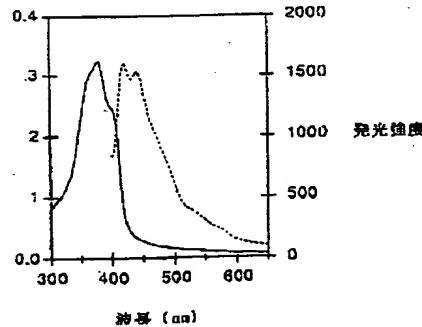
【図20】



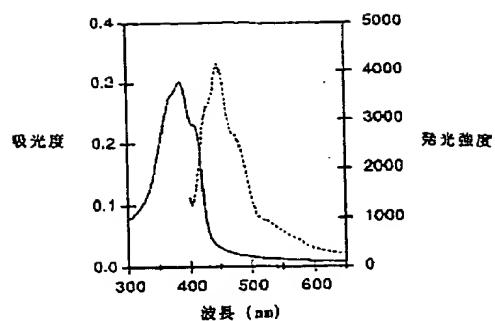
【図21】



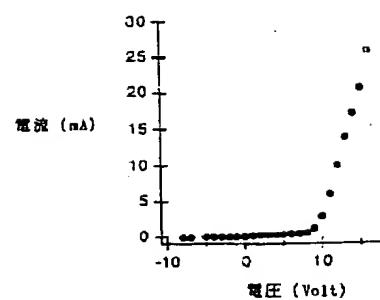
【図22】



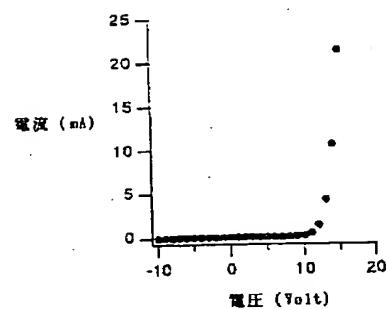
【図23】



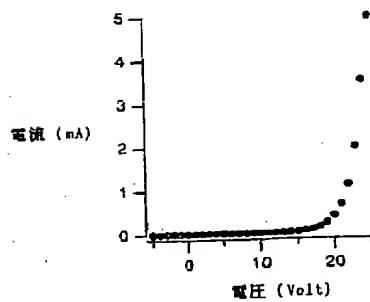
【図24】



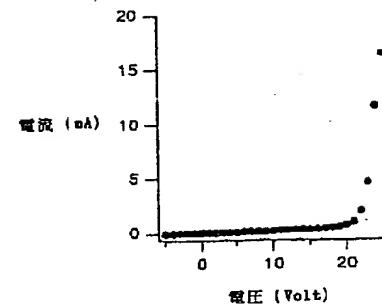
【図26】



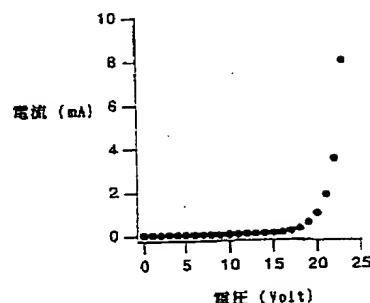
【図28】



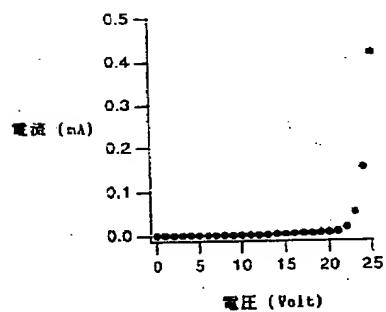
【図29】



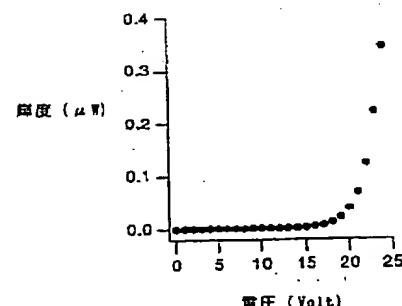
【図30】



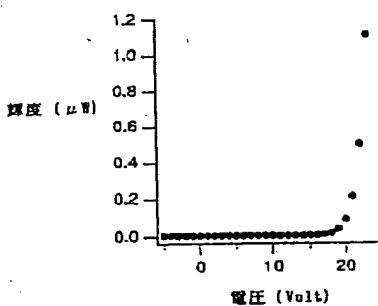
【図31】



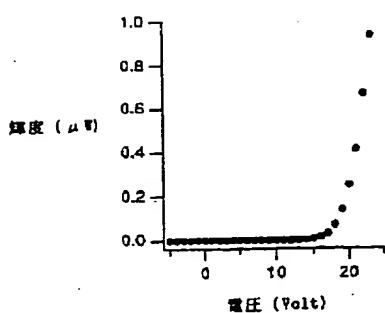
【図32】



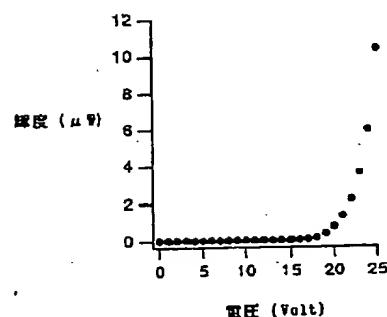
【図33】



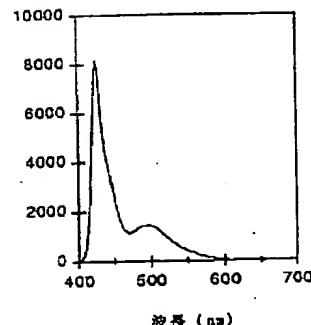
【図34】



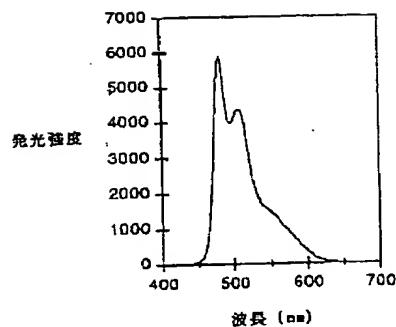
【図35】



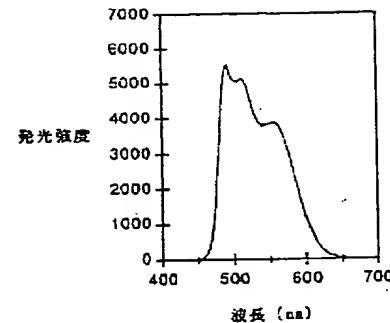
【図36】



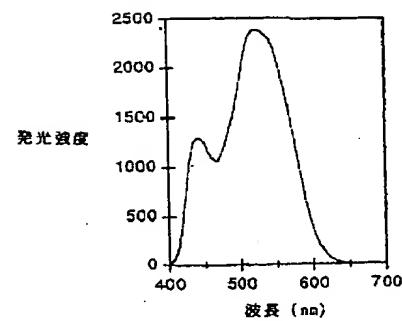
【図37】



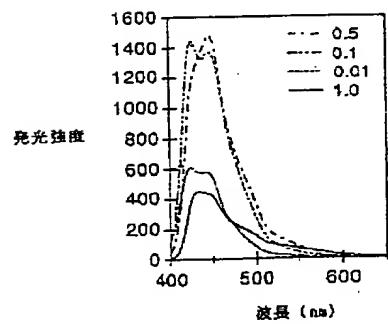
【図38】



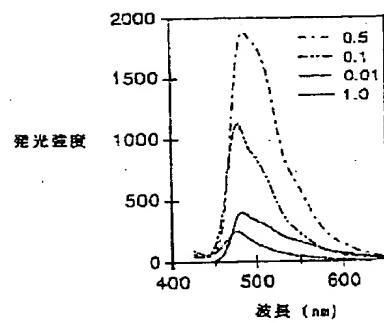
【図39】



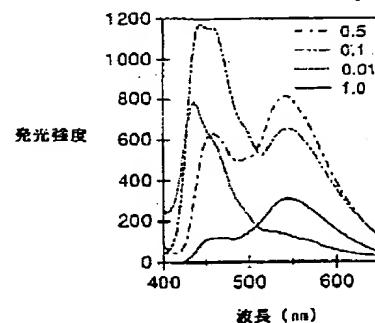
【図40】



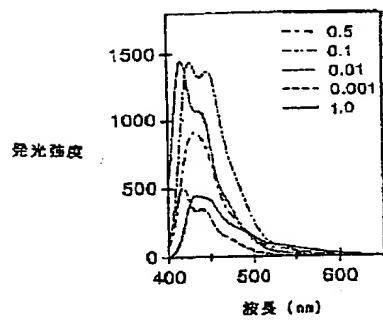
【図41】



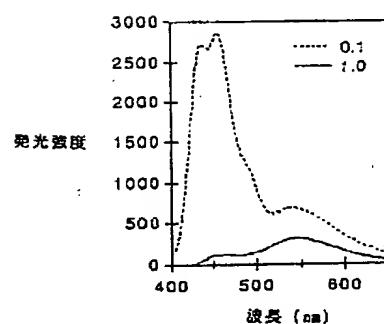
【図42】



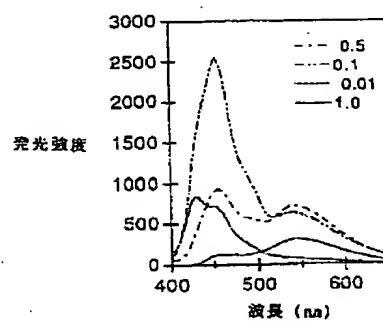
【図43】



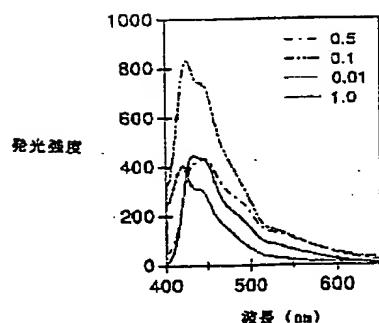
【図44】



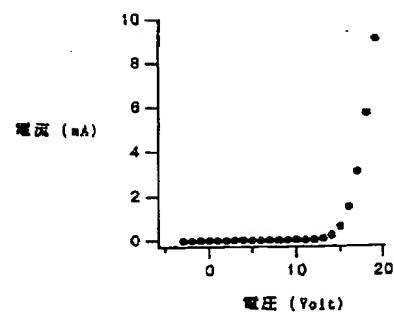
【図45】



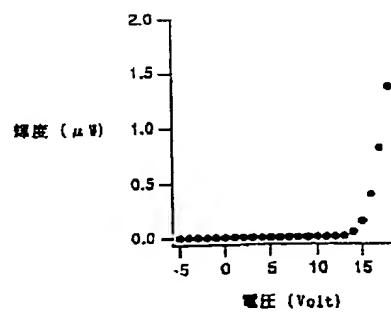
【図46】



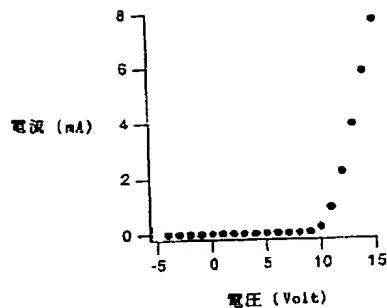
【図47】



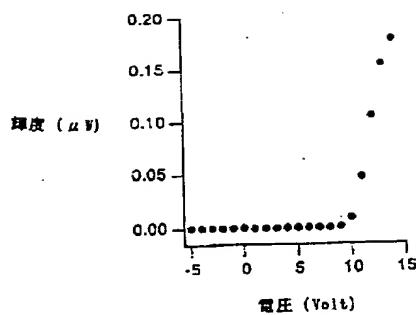
【図48】



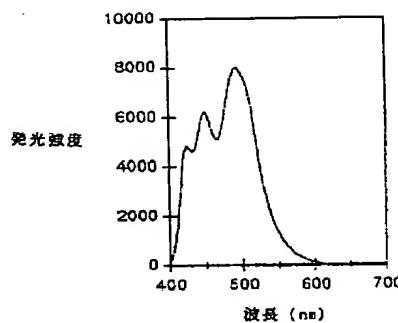
【図49】



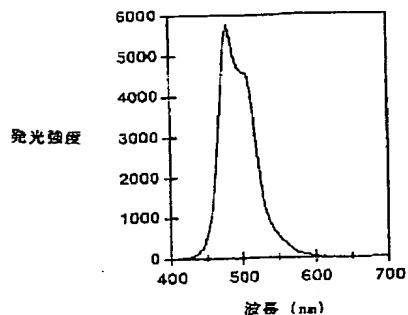
【図50】



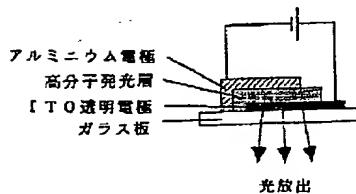
【図51】



【図52】



【図53】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.6

H 05 B 33/14
// C 07 C 13/567
255/33
381/12
C 07 D 207/335
209/86
307/36

識別記号

府内整理番号

F I

H 05 B 33/14
C 07 C 13/567
255/33
381/12
C 07 D 207/335
209/86
307/36

技術表示箇所

(72)発明者 金 東 英

大韓民国ソウル特別市城北区下月谷洞39-1
1番地 キストアパート9732

(72)発明者 金 永 ▲ちゅる▼

大韓民国ソウル特別市蘆原区中溪洞5-1
ブロック 青丘3次アパート106-505

(72)発明者 李 ▲じゅん▼ 榮

大韓民国ソウル特別市城北区下月谷洞39-1
1番地 キストアパート9952

(72)発明者 金 在 敬

大韓民国ソウル特別市麻浦区大興洞101-1
1番地